

Flame-retarding agents and their use in the preparation of fire-proof thermoplastic polymers

Patent number: EP0006568

Publication date: 1980-01-09

Inventor: HERWIG WALTER DR; KLEINER HANS-JERG DR;
SABEL HANS-DIETER DR

Applicant: HOECHST AG (DE)

Classification:

- **International:** C08K5/00

- **european:** C08K5/00P8; C08K5/5317

Application number: EP19790102020 19790619

Priority number(s): DE19782827867 19780624

Also published as:



JP55005979 (A)



DE2827867 (A1)

Cited documents:



CH555869



GB1480457



DE2740728



US3810862

[Report a data error here](#)

Abstract of EP0006568

Mixtures of 1) a phosphinic acid or diphosphinic acid or phosphonic acid or diphosphonic acid or an alkali metal salt, alkaline earth metal salt or earth metal salt or another derivative of these acids, and 2) melamin and/or dicyandiamide and/or guanidine as flame-retardant agents for plastics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 006 568
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 79102020.9

(51) Int. Cl. 3: **C 08 K 5/00**

(22) Anmeldetag: 19.06.79

(30) Priorität: 24.06.78 DE 2827867

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT,
Zentrale Patentabteilung Postfach 80 03 20, D-6230
Frankfurt/Main 80 (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.01.80
Patentblatt 80/1

(72) Erfinder: Herwig, Walter, Dr., Hasenpfad 7, D-6232 Bad
Soden am Taunus (DE)
Erfinder: Kleiner, Hans-Jerg, Dr., Altkönigstrasse 11a,
D-6242 Kronberg/Taunus (DE)
Erfinder: Sabel, Hans-Dieter, Dr., Ostring 24, D-6231
Schwalbach (DE)

(44) Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB IT NL

(54) Flammeschutzmittel und ihre Verwendung zur Herstellung schwerentflammbarer Thermoplasten.

(57) Die Erfindung betrifft Gemische aus

- 1) einer Phosphinsäure oder Diphosphinsäure oder Phosphonsäure oder Diphenophosphinsäure oder einem Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallsalz oder einem anderen Derivat dieser Säuren, und
- 2) Melamin und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin als Flammeschutzmittel für Kunststoffe.

EP 0 006 568 A1

- 1 -

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT HOE 78/F 129 Dr.EL/cr
Flammschutzmittel und ihre Verwendung zur Herstellung
schwerentflammbarer Thermoplasten

Die meisten thermoplastischen Kunststoffe sind, wenn sie einer Zündquelle ausgesetzt werden, brennbar. Der Gesetzgeber verlangt jedoch bei vielen Einsatzgebieten nicht brennbare oder nach bestimmten Normen schwerentflammable

5 Kunststoffe. Seit langem wird nach Methoden gesucht, brennbare thermoplastisch verarbeitbare Kunststoffe schwerentflammbar auszurüsten. Zahlreich sind die Versuche, durch Zusätze verschiedenster Art dieses Ziel zu erreichen.

10 Viele dieser Zusätze haben erhebliche Nachteile: ungünstige Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der polymeren Matrix, Toxizität und Umweltprobleme bei der Zersetzung und Verbrennung vor allem mit halogenhaltigen Zusätzen ausgerüsteter Kunststoffe, Verarbeitungsschwierigkeiten der

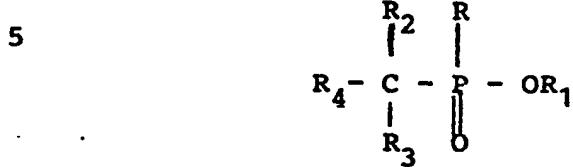
15 Thermoplaste wegen ungenügender thermischer Belastbarkeit, unerwünschte Verfärbung usw.

Häufig bestehen die technisch bekannten Zusätze aus Kombinationen, für die synergistische Effekte genannt werden,

20 z.B. Halogenaromaten plus Antimonoxid oder aliphatische Bromverbindungen plus Peroxide.

- 2 -

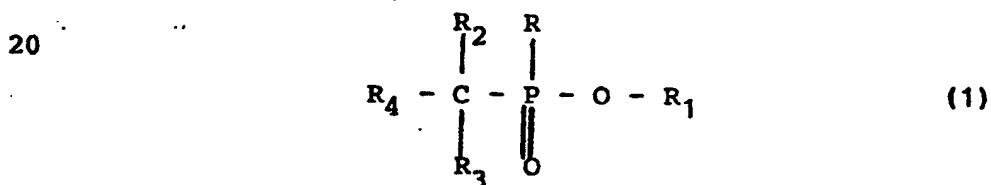
Es wurde nun gefunden, daß Kohlenstoffverbindungen des Phosphors (im nachfolgenden kurz [P] genannt) mit der allgemeinen Formel



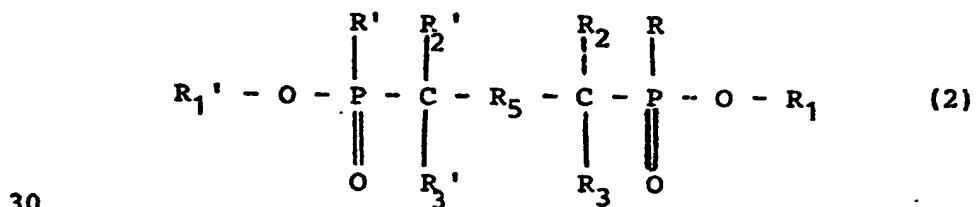
10 in Kombination mit Stickstoffbasen [N], nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin, Flammeschutzadditive mit ausgezeichneter Wirkung bei zahlreichen thermoplastischen Kunststoffen sind.

15 Gefunden wurden Flammeschutzmittel für Kunststoffe, bestehend aus einem Gemisch von

1) Kohlenstoffverbindungen des Phosphors ([P]) mit den allgemeinen Formeln



25 oder



worin
R und R' jeweils eine OH-Gruppe, oder
35 eine $\text{OMe}^{\frac{1}{n}}$ -Gruppe, oder

- 3 -

5 eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise
 Methoxy- oder Äthoxy-Gruppe, oder
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1
 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,
 oder

10 eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise
 Phenylgruppe, oder
 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise
 Benzylgruppe,

15 R₁ und R_{1'} jeweils Wasserstoff, oder
 $\frac{1}{\text{Me}^n}$, oder
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit
 1 bis 6 C-Atomen, oder
 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen,

20 R₂ und R_{2'} jeweils Wasserstoff, oder
 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugs-
 weise Methyl- oder Äthylgruppe,

25 R₃ und R_{3'} jeweils Wasserstoff, oder
 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugs-
 weise Methyl- oder Äthylgruppe,
 Wasserstoff, oder
 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe
 mit 1 bis 30 C-Atomen, oder
 eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 C-Atomen, oder
 eine -R₆-COOR₇-Gruppe,

30 R₅ eine einfache chemische Bindung, oder
 eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen,
 eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,
 Wasserstoff, oder

35 R₆ $\frac{1}{\text{Me}^n}$, oder
 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,
 ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder
 Kalium, oder
 ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium

- 4 -

oder Calcium, oder

ein Erdmetall, vorzugsweise Aluminium, und

n die Wertigkeit des Metalls Me

bedeuten, und

5 2) einer Stickstoffbase [N] oder einem Gemisch dieser Stickstoffbasen, nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid und/oder Guanidin,

in einem molaren Mengenverhältnis von $\text{[P]} : \text{[N]} = 1 : 0,5$ bis $1 : 6$, vorzugsweise $1 : 0,7$

10 bis $1 : 4$, wenn [P] eine Verbindung der Formel (1) ist, bzw.

$\text{[P]} : \text{[N]} = 1 : 1$ bis $1 : 12$, vorzugsweise $1 : 1,4$ bis $1 : 8$, wenn [P] eine Verbindung der Formel (2) ist.

15 Mit den erfindungsgemäßen Gemischen aus [P] und [N] lassen sich viele Thermoplaste flammfest oder schwerentflammbar ausrüsten, z.B. Polyäthylen, Polypropylen, Polyamide, Polystyrol oder Polyoxymethylen.

20 Die zuzusetzenden Mengen an den erfindungsgemäßen Gemischen aus [P] und [N] können in breiten Grenzen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Thermoplasten, variiert werden, und zwar in Abhängigkeit von dem gewählten Thermoplasten und dem gewünschten oder geforderten Grad des Flammeschutzes.

25

Beispiele von als Phosphorverbindungen [P] in den erfindungsgemäßen Gemischen einsetzbaren Verbindungen sind:

30 Phosphinsäuren und ihre Na-, K-, Mg- und Ca-Salze:

Dimethylphosphinsäure, Methyläthylphosphinsäure,
Methylpropylphosphinsäure, Methylhexylphosphinsäure,

- 5 -

Diäthylphosphinsäure, Äthylphenylphosphinsäure, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(äthylphosphinsäure), Äthan-1,2-di-(phenylphosphinsäure), Butan-1,4-di-(methylphosphinsäure), 2-Carboxyäthylmethylphosphinsäure.

5

Phosphonsäuren und ihre Na-, K-, Mg- und Ca-Salze:
Propylphosphonsäure, 2,3-Dimethylbutylphosphonsäure,
2-Methylpentylphosphonsäure, 2,2,4-Trimethylpentylphosphonsäure, Octylphosphonsäure.

10

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Phosphin- und Phosphon-säuren und ihre Salze werden nach literaturbekannten Ver-fahren hergestellt. Wir verweisen dazu auf Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 12, Teil 1, Stuttgart 15 1963, und Kosolapoff, Organic Phosphorus Compounds, Band 4, New York 1972, und Band 7, New York 1976, sowie auf die in den DE-PSen 24 41 783 und 24 41 878 beschrie-benen neueren Verfahren.

20

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen schwerentflamm-baren Kunststoff-Formmassen geht man zweckmäßig aus von einem Kunststoff-Pulver oder Kunststoff-Granulat.

25

Man kann die P_7-N_7 -Gemische dem Kunststoff-Pulver bzw. -Granulat in einem geeigneten Mischer zumischen und diese Mischungen beispielsweise auf einer Spitzgieß-maschine direkt zu fertigen Formteilen verspritzen.

30

Im allgemeinen wird es aber zweckmäßiger sein, die Mischung aus Kunststoff-Pulver bzw. -Granulat und dem P_7-N_7 -Gemisch in einem separaten Schritt in einem passenden Extruder aufzuschmelzen und zu homogenisieren. Hierzu sind verschiedene technische Varianten möglich.

- 6 -

Man kann die P_7 - und die N_7 -Komponenten in Pulver-Form vormischen und dem geschmolzenen Kunststoff-Granulat oder -Pulver vor oder während der Extrusion zusetzen.

5 Dieses Vormischen der P_7 - und N_7 -Komponenten ist aber in vielen Fällen nicht nötig. Man kann dem den Thermoplasten aufschmelzenden Extruder die P_7 - und die N_7 -Komponente über separate Rinnen gleichzeitig zu-
dosieren; man kann aber auch zunächst die N_7 -Komponente
10 zudosieren und eine beispielsweise flüssige P_7 -Komponente an einer anderen Stelle des Extruders zupumpen.

Werden in einem separaten Schritt, z.B. in einem Lösungs-
mittel wie H_2O oder Alkohol, zunächst aus Melamin oder einem
15 Guanidinsalz mit z.B. einer Alkyl-Phosphin- oder -Phosphon-
säure definierte Addukte hergestellt, so können diese allein
oder im Rahmen der unten beschriebenen Möglichkeiten
zusammen mit weiteren N_7 -Anteilen in die Thermoplasten
eingearbeitet werden.

20 Wichtig ist dabei in allen Fällen, daß die thermische Be-
ständigkeit der Additive die erforderlichen Verarbeitungs-
temperaturen der Thermoplasten nicht unterschreitet, und
daß durch entsprechende P_7 -/ N_7 -Kompositionen eine
25 chemische Wechselwirkung mit dem Thermoplasten während
dieser Verarbeitung, was ja zu einem Abbau des Polymeren
führen könnte, weitgehend vermieden wird. Wird beispiels-
weise Polyamid-6 mit dem Melamin-Addukt einer Alkylphosphon-
säure aufgeschmolzen, erhält man eine stabile Polymerschmelze
30 vor allem dann, wenn eine zweite, zum Melamin ungefähr
moläquivalente Menge Melamin der Mischung zugesetzt wird.
Ähnliches gilt für Polyoxymethylen, hier ist besonders
darauf zu achten, daß das Polymere nicht mit Mischungen über-
schüssiger Säuregruppierungen umgesetzt wird.

35 Melamin und Dicyandiamid können unabhängig von P_7 zu
jedem beliebigen Zeitpunkt dem flammfest zu machenden Thermo-

- 7 -

plasten zugesetzt werden. Man kann aber auch, z.B. wenn R₁ bzw. R_{1'} = H ist, zunächst ein $\text{/\text{P}_7-/\text{N}_7}$ -Addukt herstellen und als solches oder nach Zutischung von weiterem $\text{/\text{N}_7}$ oder $\text{/\text{P}_7}$ einsetzen.

5

Im Falle von Guanidin ist nur die Verwendung definierter, separat hergestellter $\text{/\text{P}_7-/\text{N}_7}$ -Addukte möglich. Aber auch diese Addukte können mit zusätzlichem Melamin oder Dicyandiamid vor ihrer Einarbeitung in den Thermoplasten 10 abgemischt werden.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Addukte sind:

Methyläthylphosphinsäure-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Methyläthylphosphinsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Methylpropylphosphinsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, 2-Carboxyäthylmethylphosphinsäure-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Propylphosphonsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 20 1 : 1, Octylphosphonsäure-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Octylphosphonsäure-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 1, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)-Melamin-Addukt im molaren Verhältnis 1 : 2, Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)-Guanidin-Addukt im molaren Verhältnis 25 1 : 2.

Zusätzlich zu den erfindungsgemäßen $\text{/\text{P}_7-/\text{N}_7}$ -Gemischen können auch noch bekannte flammhemmende Zusätze, vorzugsweise Aluminiumoxidhydrat oder roter Phosphor, mit verwendet 30 werden.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können auch noch andere Zusatzstoffe enthalten, z.B. Glasfasern, Talk oder Ruß, ferner UV- und Wärme-Stabilisatoren, Gleitmittel, Antistatika, Farbstoffe.

BeispieleBeispiel 1

Beispielhafte Beschreibung der Herstellung einiger erfindungsgemäß einsetzbarer Verbindungen [P] bzw. $\text{[P]} + \text{[N]}$:

a) Magnesiumsalz der Methyl- Äthyl-phosphinsäure (diese
5 wurde hergestellt nach DE-PS 24 41 783, Beispiel 3)
864 g (8 Mol) Methyläthylphosphinsäure wurden in 4
Liter Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf dem Dampfbad
erhitzt und portionsweise mit insgesamt 232 g (4 Mol)
10 Magnesiumhydroxid (Merck reinst) versetzt, die gebildete
klare Lösung mit 5 g überschüssigem Magnesiumhydroxid
versetzt, nach weiterem 30 minütigem Erhitzen filtriert
und das Filtrat zur Trockene gebracht. Der feste Rück-
stand wurde im Trockenschrank bei 100°C und 13 mbar
getrocknet.

15 Man erhielt 995 g (99,5 % der Theorie) analysenreines
Magnesiumsalz. Das Salz schmilzt zwischen 180 und 190°C
zu einer farblosen, klaren Schmelze, die sich bis 300°C
ohne Veränderung erhitzt.

20 b) Calziumsalz der Octanphosphonsäure (diese wurde herge-
stellt nach DE-PS 24 41 783, Beispiel 5)
41,8 g (0,215 Mol) Octanphosphonsäure wurden in wässriger
Natronlauge (17,2 g, 0,430 Mol NaOH in 250 g H₂O) gelöst.
25 Diese Lösung tropfte man langsam zu einer wässrigen Lösung
von 31,6 g (0,215 Mol) CaCl₂ · 2 H₂O in 1 Liter Wasser.
Der gebildete weiße, kristalline Niederschlag wurde ab-
filtriert und mit Wasser Chlor-Ionen-frei gewaschen.
Nach Trocknen im Vacuum erhielt man 49,9 g reines
30 Calziumsalz.

c) Melamin-Addukt der Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)
im molaren Verhältnis [P] : [N] = 1 : 2.

- 9 -

186 g Äthan-1,2-di-(methylphosphinsäure) (1 Mol) wurden
 in 3 Liter heißem Wasser gelöst und zu einer Lösung von
 252 g Melamin (2 Mol) in 4 Liter kochendem Wasser ge-
 geben. Beim Abkühlen der klaren Lösung fiel das Addukt
 5 in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus. Nach völligem
 Erkalten des Reaktionsgutes wurde die Kristallmasse abge-
 saugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und bei 100°C
 im Vakuum getrocknet.

10 Ausbeute: 426 g (97 % d.Th.).

<u>Analyse:</u>	<u>theor.</u>	<u>gefunden</u>
C	27,4 %	27,2 / 27,5 %
H	5,5 %	5,5 / 5,6 %
N	38,4 %	38,2 / 38,2 %
P	14,15 %	14,0 / 13,8 %

15 d) Guanidin-Addukt der Methyl-äthyl-phosphinsäure im
 molaren Verhältnis [P] : [N] = 1 : 1.
 864 g Methyläthylphosphinsäure (8 Mol) wurden in 1,5
 Liter Äthanol gelöst. Man trug in die zum Sieden erhitzte
 Lösung langsam 728 g Guanidincarbonat (4 Mol) ein.
 Nach Beendigung der CO₂-Entwicklung wurde die klare
 Lösung eingeeengt und das ausfallende Kristallisat in
 der Kälte abgesaugt und getrocknet.

25 Ausbeute: 958 g (84 % d.Th.).

<u>Analyse:</u>	<u>theor.</u>	<u>gefunden</u>
C	28,6 %	28,2 / 28,2 %
H	8,9 %	8,1 / 8,1 %
N	25,0 %	25,9 / 25,9 %

Beispiel 2

Herstellung der Prüfkörper für Brenntests:

35 a) Herstellung der Prüfkörper mit kleinen Substanzmengen

In einer beheizbaren Knetkammer aus Edelstahl mit einem Fassungsvermögen von 50 ml wurden die zu prüfenden Mischungen des pulvigen Thermoplasten und der erfindungsgemäßon Additive in einer Gesamtmenge von 25 g oberhalb des Erweichungspunktes des Thermoplasten fünf bis zehn Minuten homogenisiert. Nach Öffnung der Kammer wurde die noch weiche Masse entnommen, die nach Erkalten in einer Schneid-Mühle gemahlen wurde. Die Körner des Gutes waren dabei nicht größer als 1 mm. Von diesem Mahlgut wurden mit Hilfe einer Messingform in einer beheizbaren Laborpresse Prüfkörper von den Maßen 127 mm x 12,7 mm x 1,6 mm gepreßt. Diese Prüfstäbe wurden nach ASTM D 635 - 74 und/ oder nach UL (Underwriters' Laboratories) 94, Vertical Burning Test for Classifying Materials 94 V-O, 94 V-1 oder 94 V-2 geprüft.

b) Herstellung und Prüfung größerer Substanzmengen

Zur Herstellung von spritzgegossenen Prüfkörpern zur Brandprüfung und/oder zur mechanischen Prüfung wurden die trockenen Pulver- und Granulatmischungen der Thermoplasten mit den Additiven in einem Zweiwellen-Extruder homogenisiert, der ausgetragene Strang granuliert und das Granulat getrocknet. Bei besonders gut rieselfähigen Komponenten konnte auf das vorherige Mischen verzichtet werden. Die Komponenten wurden über Dosierrinnen oder Bandwaagen dem Extruder direkt zudosiert. Flüssigkomponenten wurden gesondert mittels Dosierpumpen zudosiert. Teilweise genügte es aber auch, die Pulvermischungen ohne vorhergehenden Extrusionsschritt direkt in einer Spritzgießmaschine zu den gewünschten Prüfkörpern zu verspritzen. Die erhaltenen Prüfkörper wurden analog zu denen von Beispiel 2a nach ASTM D 635-74 und/oder nach UL 94 geprüft.

Beispiele 3 bis 33

Die Tabellen 1 bis 4 führen Brandtestwerte nach ASTM D 635-74 bzw. UL-94, die Tabelle 5 mechanische Prüfwerte für verschiedene erfindungsgemäße Mischungen auf.

5 Die Dehnung bei Reißkraft und die Streckspannung wurden nach DIN 53 455,

die Schlagzugzähigkeit a_{2n} nach DIN 53 448,

die Schlagzähigkeit a_n und die Kerbschlagzähigkeit a_k nach DIN 53 453,

10 die Kugeldruckhärte (KDH) nach DIN 53 456 und der Zeitstand-Biege-E-Modul aus dem Dreipunkt-Biegeversuch (statisch) mit Normkleinstab und der Versuchsanordnung nach DIN 53 452 (Entwurf April 1975 bei einer Randfaserdehnung von etwa 1 % und 1 Minute Meßzeit ermittelt.

15

Als Thermoplaste wurden verwendet:

Polyamid-6: RSV = 1,9 dl/g, gemessen bei 25°C an einer Lösung von 1 g in 100 ml eines Gemisches von 3 Gew.-Teilen Phenol + 2 Gew.-Teilen Tetrachloräthan.

20

Polyoxymethylen: Schmelzindex $i_2 = 9 \text{ g /10'} (190^\circ\text{C})$

Polystyrol: RSV = 1,1 dl/g, gemessen bei 25°C an einer Lösung von 1 g in 100 ml Toluol

Polypropylen: Schmelzindex $i_5 = 5-10 \text{ g/10'} (230^\circ\text{C})$

25

In den Vergleichsbeispielen 31 bis 33 wurden die mechanischen Eigenschaften von Polyoxymethylen bzw. von Polystyrol bzw. von Polypropylen ermittelt, jeweils ohne die erfindungsge- mäßen Zusätze. Diese drei unausgerüsteten Kunststoffe brannten

30 nach dem Beflammen restlos ab.

0006568

- 12 -
Tabelle 1: Brandverhalten von erfundungsgemäß ausgetestetem Polyamid-6 (PA-6)

Beispiel	PA-6 Menge	Flammeschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel		Brandprüfung nach ASTM D 635 UL-94
				2b	brennbar	
3		- (Vergleichsbeispiel)	—			nicht bestanden
4	1,8 kg	Athan-1,2-di-(methyl-phosphinsäure)/Melamin-Addukt- ([P] : [N] = 1 : 2)	0,2 kg	2 b	selbstlöschen	V-O
5	1,8 kg	Propylphosphonsäure/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1)	0,2 kg	2b	selbstlöschen	V-O
6	1,8 kg	2-Carboxyethyl-methylphosphinsäure/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1)	0,2 kg	2b	selbstlöschen	V-O
7	1,9 kg	Mg-Salz der Octylphosphons. Melamin	0,08 kg 0,02 kg	2b	selbstlöschen	V-2
8	1,9 kg	Ca-Salz der Octylphosphons. Melamin	0,08 kg 0,02 kg	—	—	V-2

Tabelle 2: Brandverhalten von eff. Lösungsmitteln ausgetüftetem Polyoxymethylen (POM) -13-

Baispiel	POM Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D-635	W-C 94
9	17,5 g	Methylpropylphosphinsäure Guanidin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1)	7,5g	2a	selbstverlöschend	V-O
10	17,5g	Xthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure)/Guanidin- Addukt ([P] : [N] = 1:2)	7,5 g	2a	selbstverlöschend	V-O
11	17,5g	Mj-Salz der Methyläthyl- phosphinsäure Dicyandiamid	4,4g 3,1g	2a	selbstverlöschend	-
12	35 g	Xthan-1,2-di-(methylphos- phinsäure)/McLamin- Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	7,7g 4,8g 2,5g	2a	selbstverlöschend	V-O
13	700 g	Xthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure) Dicyandiamid McLamin	93g 84g 126g	2b	selbstverlöschend	V-2
14	3,5 kg	Xthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure)/McLamin- Addukt ([P] : [N] = 1 : 2) Dicyandiamid	924 g 576 g	2b	selbstverlöschend	V-O
15	3,5 kg	Methyläthylphosphinsäure/ McLamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1) Dicyandiamid	962 g 538 g	2b	selbstverlöschend	V-2

Tabelle 2 : Fortsetzung

-14-

				selbstverlöschend		V-2
				2b		
16	1060 g	Athan-1,2-di-(methylphosphin)säure) / Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 2) Dicyandiamid		329 g 126 g		
17	1057 g	Athan-1,2-di-(methylphosphinsäure) Melamin Dicyandiamid		138 g 189 g 126 g	2b	selbstverlöschend V-O

- 15 -

Tabelle 3: Brandverhalten von erflockungsgemäß ausgetestetem Polystyrol (PS)

Beispiel	PS Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach ASTM D-635	UL-94
18	17,5 g	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Guanidin-Addukt ([P] : [N]=1:2)	7,5 g 2a		selbstverlöschend	V-2
19	15 g	Mg-Salz der Methyl-äthylphosphinsäure Dicyandiamid	7,5 g 2,5 g 2a		selbstverlöschend	V-0
20	17,5g	Methyläthylphosphinsäure/Melamin-Addukt ([P] : [N] = 1 : 1) Dicyandiamid roter Phosphor	5,4 g 1,25 g 1,5g 2a		selbstverlöschend	V-0
21	17,5 g	Mg-Salz der Methyläthylphosphinsäure Dicyandiamid roter Phosphor	3,75g 1,25g 2,5g 2a		selbstverlöschend	V-2
22	35 g	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N]=1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	9,1 g 3,5 g 2,5 g 2a		selbstverlöschend	V-1
23	1,6kg	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N] =1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	241 g 92 g 67 g 2b		selbstverlöschend	V-0
24	1,4 kg	Xthan-1,2-di-(methylphosphinsäure)/Melamin-Addukt ([P] : [N]=1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	362 g 138 g 100 g 2b		selbstverlöschend	V-0

- 16 -

Tabelle 4: Brandverhalten von erfindungsgemäß ausgerüstetem Polypropylen (PP)

Beispiel	PP Menge	Flammschutzmittel Art	Menge	Prüfkörperherst. nach Beispiel	Brandprüfung nach UL 94
					ASIM D-635
25	17,5 g	Mg-Salz der Methyläthyl- phosphinsäure Dicyandiamid	5,6 g 1,9 g	2a	selbstverlöschend —
26	17,5 g	Xthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure)/Melamin- Addukt ([P] : [N] = 1 : 2) Dicyandiamid	5,4 g 2,1 g	2a	selbstverlöschend V-2
27	40 g	Xthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure)/Melamin- Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	5,6 g 2,1 g 2,3 g	2a	selbstverlöschend V-2
28	1,4 kg	Xthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure)/Melamin- Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid	432 g 168 g	2b	selbstverlöschend V-2
29	1,4 kg	Mg-Salz der Methyläthyl- phosphinsäure Dicyandiamid	448 g 152 g	2b	selbstverlöschend —
30	1,6 kg	Xthan-1,2-di-(methyl- phosphinsäure)/Melamin- Addukt ([P] : [N] = 1:2) Dicyandiamid roter Phosphor	222 g 85 g 93 g	2b	selbstverlöschend V-2

- 17 -

Tabelle 5: Mechanische Prüfwerke

Beispiel	Dehnung bei Reißkraft [%]	Streckspannung [N/mm ²]	Schlagzugzähigkeit [mJ/ mm ²]	Schlagzähigkeit [mJ/mm ²]	KDH [N/mm ²]	E-Modul [N/mm ²]	Kerbschlagzähigkeit [mJ/mm ²]
31	40	58	460	71	142	1940	6,2
13	18	38	180	28	138	2010	2,0
14	25	40	140	17	152	1780	1,9
32	5	52	96	17	163	2610	—
23	4	40	43	5	186	3080	—
24	3	40	30	3,9	193	3470	—
33	700	34	310	65	61	800	3,9
30	120	33	140	26	71	1320	4,4

PATENTANSPRÜCHE

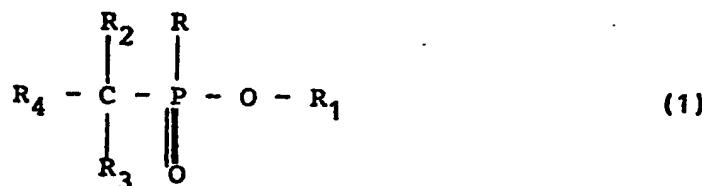
- 1 -

HOE 78/F 129

1. Gemische, bestehend aus

1) Kohlenstoffverbindungen des Phosphors ([P]) mit den allgemeinen Formeln

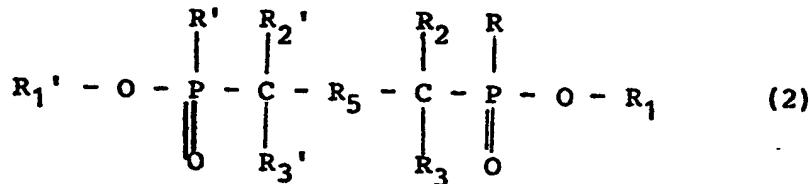
5



10

oder

15



worin

R und R' jeweils eine OH-Gruppe, oder

20

eine $\text{OMe}^{\frac{1}{n}}$ -Gruppe, oder

eine Alkoxy-Gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methoxy- oder Äthoxy-Gruppe, oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl-

25

oder Äthylgruppe, oder

eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, vorzugsweise Phenylgruppe, oder

eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen, vorzugsweise Benzylgruppe,

30

R₁ und R_{1'} jeweils Wasserstoff, oder $\text{Me}^{\frac{1}{n}}$, oder

eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, oder

35

eine Aralkylgruppe mit 7 bis 15 C-Atomen,

- 2 -

HOE 78/F 129

R₂ und R_{2'} jeweils Wasserstoff, oder

eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,

R₃ und R_{3'} jeweils Wasserstoff, oder

5 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise Methyl- oder Äthylgruppe,

R₄ Wasserstoff, oder

10 eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 30 C-Atomen, oder

eine Aralkylgruppe mit 7 bis 30 C-Atomen, oder eine -R₆-COOR₇ Gruppe,

R₅ eine einfache chemische Bindung, oder

eine Alkylengruppe mit 1 bis 10 C-Atomen,

15 R₆ eine Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, R₇ Wasserstoff, oder

$\frac{1}{Me^n}$, oder

eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

20 Me ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium oder Kalium, oder

ein Erdalkalimetall, vorzugsweise Magnesium oder Calcium, oder

ein Erdmetall, vorzugsweise Aluminium, und

n die Wertigkeit des Metalls Me

25 bedeuten,

und

2) einer Stickstoffbase [N] oder einem Gemisch dieser Stickstoffbasen, nämlich Melamin und/oder Dicyandiamid und/ 30 oder Guanidin,

in einem molaren Mengenverhältnis von

[P] : [N] = 1 : 0,5 bis ^{- 3 -} 1 : 6, vorzugsweise 1 : 0,7 bis
1 : 4, wenn [P] eine Verbindung der Formel (1) ist, bzw.

HOE 78/F 129

5 [P] : [N] = 1 : 1 bis 1 : 12, vorzugsweise 1 : 1,4 bis 1 : 8,
wenn [P] eine Verbindung der Formel (2) ist.

- 10 2. Verwendung der Gemische gemäß Anspruch 1 als Flamm-schutzmittel für Kunststoffe.
3. Kunststoff-Formmasse, enthaltend ein Flammenschutzmittel, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammenschutzmittel eines der Gemische gemäß Anspruch 1 ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0006568

EP 79 10 2676

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch		
A	<u>GB - A - 1 480 457 (LABOFINA)</u> * Ansprüche * --	1	C 08 K 5/00	
A	<u>CH - A - 555 861 (HOECHST)</u> * Ansprüche * --	1		
A	<u>US - A - 3 810 362 (RONALD D. MATHIS et al.)</u> * Zusammenfassung * --	1	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)	
A	<u>DE - A - 2 740 728 (SNIA VISCOSA)</u> * Ansprüche * ----	1	C 08 K 5/00 C 09 K 3/28	
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
Den Haag	01-10-1979	LENSSEN		